

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

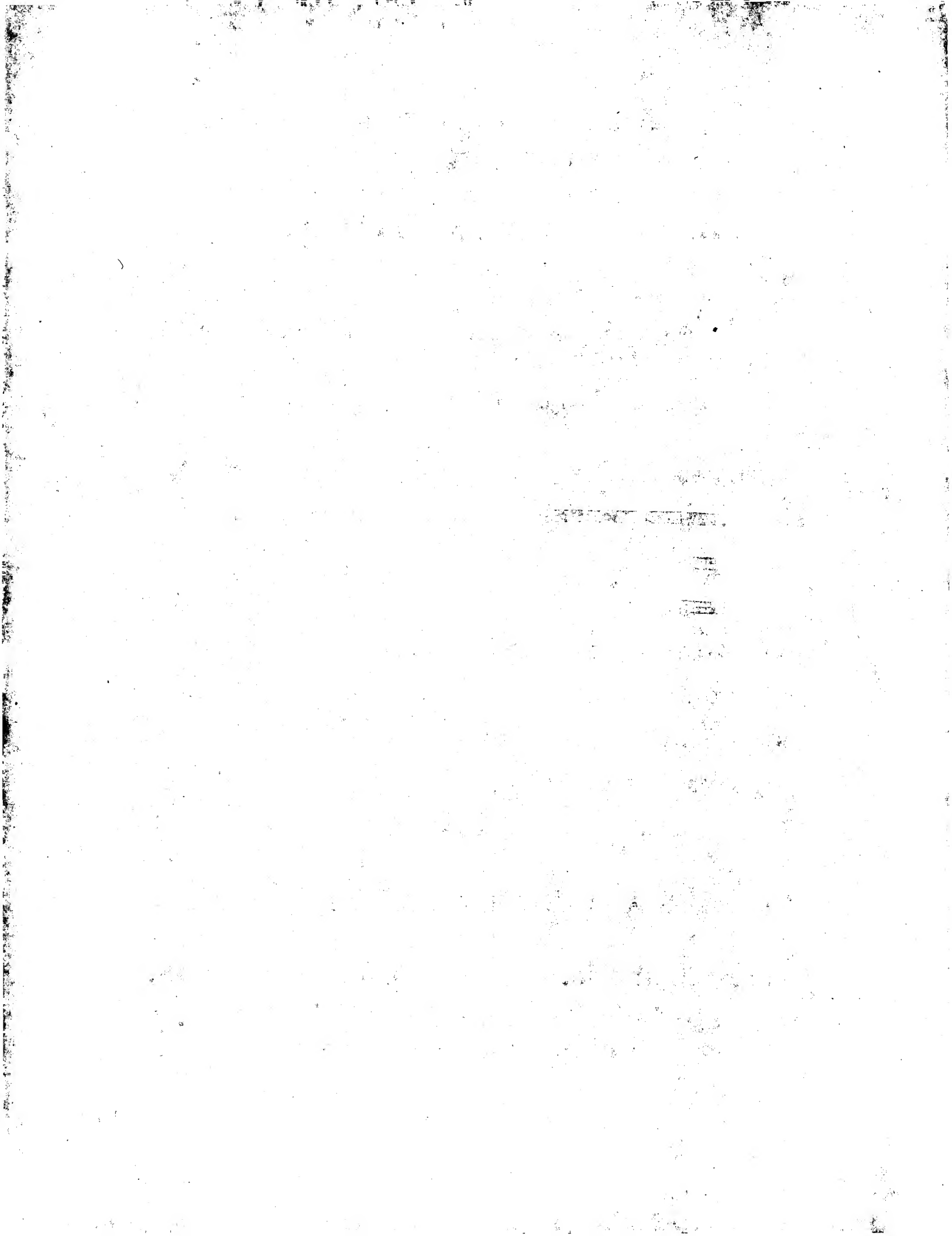
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.



**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Particulate agent for reducing the flammability of combustible substances

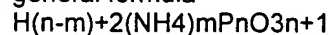
Patent number: DE3438096
Publication date: 1986-04-24
Inventor: MICHELS EDUARD DIPL CHEM DR (DE); STAENDEKE HORST DIPL CHEM DR (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
 - international: C09K21/00; C08K3/32; C08L75/02; C08L75/04; C08J9/02; C08K9/10; C08G18/00
 - european: C08K3/32; C08K9/08; C09K21/04
Application number: DE19843438096 19841018
Priority number(s): DE19843438096 19841018

Also published as:

 JP610987
 DD23980

Abstract of DE3438096

The present invention relates to a particulate agent based on free-flowing, pulverulent ammonium polyphosphates of the general formula



in which n is an integer having a mean value of from about 20 to 800, and the ratio between n and m is about 1, for reducing the flammability of combustible substances, where the agent comprises

- a) from about 75 to 99.5% by weight of ammonium polyphosphate and
- b) from about 0.5 to 25% by weight of a product of the reaction of a polyisocyanate and water, where the polyurea formed coats the individual ammonium polyphosphate particles.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①1 **DE 3438096 A1**

②1 Aktenzeichen: P 34 38 096.5
②2 Anmeldetag: 18. 10. 84
④3 Offenlegungstag: 24. 4. 86

⑤1 Int. Cl. 4:
C09K 21/00

C 08 K 3/32
C 08 L 75/02
C 08 L 75/04
C 08 J 9/02
C 08 K 9/10
C 08 G 18/00

DE 3438096 A1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Staendeke, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 5204 Lohmar, DE;
Michels, Eduard, Dipl.-Chem. Dr., 5040 Brühl, DE

⑤4 Teilchenförmiges Mittel zur Verminderung der Entzündlichkeit von brennbaren Stoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein teilchenförmiges Mittel auf der Basis von freifließenden, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten der allgemeinen Formel



in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, zur Verminderung der Entzündlichkeit von brennbaren Stoffen, wobei das Mittel aus

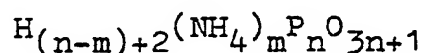
a) etwa 75 bis 99,5 Masse-% Ammoniumpolyphosphat und
b) etwa 0,5 bis 25 Masse-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat und Wasser, wobei der gebildete Polyharnstoff die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, besteht.

DE 3438096 A1

Teilchenförmiges Mittel zur Verminderung
der Entzündlichkeit von brennbaren Stoffen

Patentansprüche

1. Teilchenförmiges Mittel auf der Basis von freifließenden, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten der allgemeinen Formel



in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, zur Verminderung der Entzündlichkeit von brennbaren Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es aus

- a) etwa 75 bis 99,5 Masse% Ammoniumpolyphosphat und
- b) etwa 0,5 bis 25 Masse% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat und Wasser, wobei der gebildete Polyharnstoff die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt,

besteht.

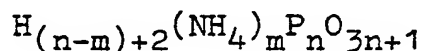
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,01 bis 0,05 mm besitzt.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 450 bis 800 ist.
4. Mittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Polyharnstoffes 2 bis 10 Masse% beträgt.
5. Verwendung des Mittels nach Anspruch 1 - 4 zum Flammfestmachen von Polyurethanen bzw. Polyurethanschäumen, wobei der Gehalt des Mittels im Polyurethanschaum etwa 5 bis 25 Masse%, bezogen auf die Menge der Polyolkomponente des Polyurethans, beträgt.

- 5 Teilchenförmiges Mittel zur Verminderung
 der Entzündlichkeit von brennbaren Stoffen

10 Gegenstand der Erfindung ist ein teilchenförmiges Mittel
 auf der Basis von freifließenden, pulverförmigen Ammo-
 niumpolyphosphaten zur Verminderung der Entzündlichkeit
 von brennbaren Stoffen.

15 Es ist generell bekannt, Ammoniumpolyphosphate als Flamm-
 schutzmittel für Kunststoffe zu verwenden. Beispielsweise
 beschreibt die Deutsche Auslegeschrift 12 83 532 ein Ver-
 fahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanen
 aus hochmolekularen Polyhydroxylverbindungen, Polyiso-
 cyanaten und Katalysatoren, wobei ein Ammoniumpolyphosphat
20 der allgemeinen Formel



25 in der n eine ganze Zahl mit einem über 10 liegenden
 Durchschnittswert ist, m eine ganze Zahl bis maximal n+2
 bedeutet und m/n zwischen etwa 0,7 und 1,1 liegt, als
 Flammenschutzmittelzusatz vorgeschlagen wird.

30 Obgleich Ammoniumpolyphosphate der vorgenannten allgemei-
 nen Formel beim Einsatz in Polyurethanen letzteren einen
 guten Flammenschutz verleihen, sind sie mit dem Nachteil be-
 haftet, daß sie nicht ausreichend wasserunlöslich sind und
 deshalb im Laufe der Zeit durch Witterungseinflüsse aus
 dem Kunststoff ausgewaschen werden. Wie aus Spalte 3
35 der DE-AS 12 83 532 ersichtlich, besitzen die dort als
 praktisch wasserunlöslich bezeichneten Ammoniumpolyphos-
 phate dennoch eine beachtliche Löslichkeit in Wasser,

indem beim Aufschlännen von 10 g des Ammoniumpolyphosphats in 100 m³ Wasser bei 25°C bis zu 5 g des Ammoniumpolyphosphates gelöst werden, d.h. daß die löslichen Anteile des Ammoniumpolyphosphates bis zu 50 % der eingesetzten Menge betragen.

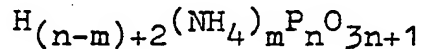
In den deutschen Offenlegungsschriften DE-OS 29 49 537 und DE-OS 30 05 252 werden Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilen, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten durch Umhüllung mit Melamin/Formaldehyd-Harzen bzw. Phenol/Formaldehyd-Harzen beschrieben. In beiden Fällen wird durch diese Maßnahme die Wasserlöslichkeit im Vergleich zu unbeschichtetem Ammoniumpolyphosphat deutlich verringert.

Nachteilig bei der Verwendung als Flammschutzmittel ist jedoch, daß das Beschichtungsmaterial geringe Mengen an Formaldehyd freisetzt.

Schließlich wird in der DE-OS 32 17 816 die Herstellung von hydrolysestabilen, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten durch Umhüllung mit gehärteten Epoxidharzen beschrieben. Allerdings ist der angestrebte Effekt der Verringerung der wasserlöslichen Anteile weniger ausgeprägt als bei den Melamin/Formaldehyd-Harzen.

Es bestand somit die Aufgabe, Mittel und Wege zur weiteren Verminderung der Löslichkeit von Ammoniumpolyphosphaten in Wasser zu finden, so daß die Gefahr des Auswaschens des Ammoniumpolyphosphates beim Einsatz als Flammschutzmittel in Kunststoffen sowie in Holz- oder Papierwerkstoffen durch Witterungseinflüsse möglichst weitgehend vermieden wird. Ferner soll sichergestellt sein, daß das Beschichtungsmaterial keine Schadstoffe freisetzt.

Es hat sich nunmehr gezeigt und war nicht vorhersehbar, daß der erfindungsgemäße Ersatz von Melamin- bzw. Phenolharzen durch Polyharnstoffe mit Vorteilen verbunden ist. Somit betrifft die Erfindung ein teilchenförmiges Mittel
5 auf der Basis von freifließenden, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten der allgemeinen Formel



10 in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, zur Verminderung der Entzündlichkeit von brennbaren Stoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus

15

a) etwa 75 bis 99,5 Masse% Ammoniumpolyphosphat und

b) etwa 0,5 bis 25 Masse% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat und Wasser, wobei der gebildete

20 Polyharnstoff die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt,

besteht.

25 Das Mittel der Erfindung besitzt im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,01 bis 0,05 mm und der Kondensationsgrad n des Ammoniumpolyphosphates ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 450 bis 800, bestimmt nach dem Endgruppen-Titrations-
30 Verfahren (von Wazer), Griffiter und McCullough, Anal. Chem. 26, Seite 1755 (1954).

Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels beträgt der Anteil des
35 Polyharnstoffes 2 bis 10 Masse%.

Der Polyharnstoff ist ein Umsetzungsprodukt, welches durch Reaktion eines Polyisocyanates mit Wasser entsteht. Der Begriff "Polyisocyanat" umfaßt alle handelsüblichen aromatischen und aliphatischen Di- und Polyisocyanate, wie
5 sie z. B. für die Herstellung von Polyurethan-, Polyisocyanurat- oder Polycarbodiimidschäumen Verwendung finden.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung des vorbeschriebenen Mittels zum Flammfestmachen von
10 Polyurethanen bzw. Polyurethanschäumen, wobei der Gehalt des Mittels im Polyurethanschäum etwa 5 bis 25 Masse%, bezogen auf die Menge der Polyolkomponente des Polyurethans, beträgt.

15 Das Aufbringen der Polyharnstoffe auf die Ammoniumpolyphosphat-Teilchen kann in Lösungsmitteln auf Basis aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe oder in aliphatischen Ketonen unter Rühren der Ammoniumpolyphosphat/Polyisocyanat-Suspension erfolgen, wobei die Reaktion der Polyisocyanate mit Wasser
20 ggf. unter Erwärmen durchgeführt wird.

Durch die erfindungsgemäße Umhüllung der Ammoniumpolyphosphat-Teilchen mit einem Polyharnstoff wird die Löslichkeit des Ammoniumpolyphosphates in Wasser erheblich
25 herabgesetzt, was sich günstig auswirkt, z. B. beim Einsatz eines derartig vorbehandelten Ammoniumpolyphosphates als Flammenschutzmittel in Polyurethanschäumen.

30 Die Polyharnstoffe zeichnen sich als Beschichtungsmaterial für Ammoniumpolyphosphat gegenüber den bekannten Umhüllungsharzen Phenol/Formaldehyd-Harz und Epoxidharz durch eine höhere Verringerung der Wasserlöslichkeit und gegenüber den Melamin/Formaldehyd-Harzen und den Phenol/
35 Formaldehyd-Harzen dadurch aus, daß sie keinen Formaldehyd freisetzen können.

Die erfindungsgemäßen Mittel, deren Herstellung und Vorteile werden in den nachfolgenden Beispielen erläutert. Zur Durchführung der in den Beispielen dargelegten Versuche wurden im Handel erhältliche Ammoniumpolyphosphate sowie verschiedene, ebenfalls handelsübliche Polyisocyanate eingesetzt. Im einzelnen handelt es sich hierbei um folgende Produkte:

1. [®] Exolit 422, Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/
Main
Es handelt sich um ein feinkörniges, in Wasser schwer lösliches Ammoniumpolyphosphat, wobei der Kondensationsgrad $n \sim 700$ ist.
2. [®] Caradate 30, Deutsche Shell Chemie GmbH, Frankfurt/
Main
Es handelt sich um ein Gemisch verschiedener aromatischer Di- und Triisocyanate mit 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat als Hauptkomponente. Das Produkt ist eine Flüssigkeit von tiefbrauner bis schwarzer Farbe. Der Isocyanatgehalt liegt bei 30,2 % NCO. Die Dichte (bei 23°C) beträgt 1,22 - 1,24 g/ml, die Viskosität (bei 25°C) 160 - 240 mPa's.
3. [®] Suprasec 1042, Deutsche ICI GmbH, Frankfurt/Main.
Es handelt sich um eine dunkle, lösungsmittelfreie Flüssigkeit mit einer Dichte (bei 25°C) von 1,24 g/ml und einer Viskosität (bei 25°C) von 235 mPa's. Der Isocyanatgehalt liegt bei 28,8 - 30,2 % NCO.

Beispiel 1

In einer Rührapparatur aus Glas wurden in 1000 ml Aceton (Wassergehalt: <0,3 %) 250 g [®] Exolit 422 suspendiert; dann wurde eine Lösung von 12,5 g [®] Caradate 30 in 100 ml Aceton eingetropft. Anschließend wurde die Suspension

zum schwachen Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Lösung von 5 g Wasser in 50 ml Aceton versetzt. Nach einer Nachrührzeit von 2 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der erhaltene Filterkuchen wurde
5 bei 110°C im Stickstoffstrom getrocknet.
Es wurden 258 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat erhalten; der Polyharnstoffgehalt lag bei 4,8 Masse%.

10 Zur Bestimmung der wasserlöslichen Anteile wurden 10 g des hergestellten Produktes in 100 ml Wasser suspendiert und die Suspension 20 min bei 25°C gerührt. Anschließend wurde der im Wasser ungelöste Anteil des Produktes innerhalb von 40 Minuten durch Zentrifugieren sedimentiert. Von der überstehenden klaren Lösung wurden 5,0 ml in eine
15 zuvor gewogene Aluminiumschale pipettiert und bei 120°C im Trockenschrank eingedampft. Aus der Menge des Verdampfungsrückstandes wurde der wasserlösliche Anteil berechnet. Das Ergebnis ist in der Tabelle dargestellt.

20 Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 25 g [®] Caradate 30 in 100 ml Aceton eingesetzt wurde.

25 Es wurden 267 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polyharnstoffgehalt von 9,7 Masse% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in der Tabelle aufgeführt.

30 Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 12,5 g [®] Suprasec 1042 in 100 ml Aceton eingesetzt wurde.

35 Es wurden 256 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polyharnstoffgehalt von 5,4 Masse% erhalten.

Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in der Tabelle aufgeführt.

Beispiel 4

5

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 25 g [®] Suprasec 1042 in 100 ml Aceton eingesetzt wurde.

10 Es wurden 264 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polyharnstoffgehalt von 10,2 Masse% erhalten.

Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in der Tabelle aufgeführt.

T a b e l l e

Produkt	Gehalt an Poly- harnstoff (%)	bei 25°C	Wasserlösliche Anteile (%) Veränderung (%)	bei 60°C	Veränderung (%)
Beispiel 1	4,8	3,6	- 56	14,3	- 77
Beispiel 2	9,7	2,1	- 74	8,9	- 86
Beispiel 3	5,4	3,1	- 62	12,7	- 80
Beispiel 4	10,2	1,9	- 77	7,4	- 88
®Exolit ₁ 422		8,2	-	62	-

1) Zum Vergleich wurden die Werte für die unbeschichtete Handelsware ®Exolit 422, Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main) aufgeführt.

3438096

10

11

Die Tabellenwerte zeigen, daß mit Hilfe der erfindungsgemäßen Modifizierungsmittel eine deutliche Reduzierung der wasserlöslichen Anteile (bei 25°C um bis zu 77 %, bei 60°C um bis zu 88 %) erreichbar ist.